

D7 2002P14473  
313

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/23662 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01M 10/04**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10293

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. September 2001 (06.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 45 561.1 14. September 2000 (14.09.2000) DE  
101 01 299.3 12. Januar 2001 (12.01.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 Muenchen (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZUM FELDE, Ulf** [DE/DE]; --, Gorch-Fock-Str. 14, 25524 Itzehoe (DE).  
**NEUMANN, Gerold** [DE/DE]; --, Akazienweg 21a, 25469 Halstenbek (DE). **GULDE, Peter** [DE/DE]; --, Drosselweg 19, 25524 Itzehoe (DE).

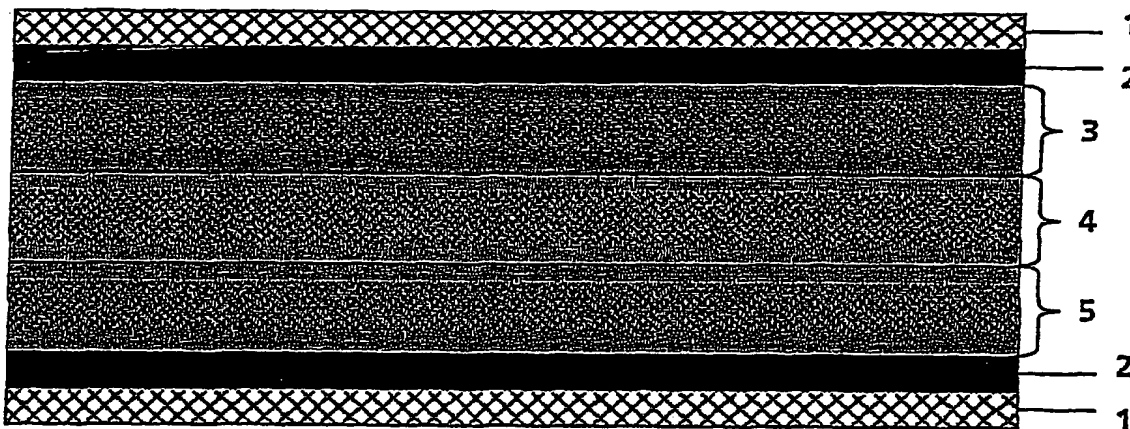
(74) Anwalt: **LEONHARD OLGEMOELLER FRICKE**; Postfach 10 09 57, 80083 Muenchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTROCHEMICALLY ACTIVABLE LAYER OR FILM

(54) Bezeichnung: ELEKTROCHEMISCH AKTIVIERBARE SCHICHT ODER FOLIE



(57) Abstract: The invention relates to an electrochemically activable layer or film for use in electrochemical components. Said layer or film comprises a textile fabric and a substance which is located at least in the intermediate spaces in said textile fabric, consisting of at least one matrix containing or consisting of an organic polymer, precursors thereof or prepolymers thereof and an electrochemically activable inorganic material which is insoluble in the matrix, in the form of a solid substance. The invention also relates to layered composites and to rechargeable electrochemical cells which are constructed with layers or films of this type, and to a number of methods for producing said layers or films.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie für die Verwendung in elektrochemischen Bauelementen, die ein textiles Flächengebilde und eine zumindest in den Zwischenräumen des textilen Flächengebildes befindliche Masse aus mindestens einer organischen Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz aufweist, sowie Schichtverbünde und wiederaufladbare elektrochemische Zellen, die unter Verwendung solcher Schichten oder Folien aufgebaut sind. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Reihe von Verfahren zur Herstellung der Schichten bzw. Folien.

WO 02/23662 A2



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

— *insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich*

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung von Folien mit elektrochemischen Eigenschaften, aus denen Schichtverbünde hergestellt werden können, die als Akkumulatoren, elektrochrome Bauelemente oder dergleichen verwendbar sind. Insbesondere betrifft die Erfindung wiederaufladbare elektrochemische Zellen auf Festkörperbasis.

Seit Beginn der siebziger Jahre hat man versucht, elektrochemische Bauelemente wie Akkumulatoren oder dergleichen in Form dünner Schichten zu erzeugen. Das Ziel ist es, Folienverbünde zu erhalten, die einerseits so flexibel sind, daß man sie beispielsweise aufrollen oder einer anderen gewünschten Form anpassen kann, und die andererseits durch eine extrem hohe Kontaktfläche zwischen den einzelnen elektrochemischen Bestandteilen wie Elektroden und Elektrolyten, bezogen auf das eingesetzte Volumen an elektrochemisch aktivem Material, besonders günstige Lade- und Entladeeigenschaften aufweisen.

Um derartige Elektrodenmaterialien und Schichtverbünde herzustellen, sind verschiedene Ansätze gewählt worden.

Die US-Patentschrift 5 456 000 beschreibt wiederaufladbare Batteriezellen, die durch Laminierung von Elektroden- und Elektrolytfolien erzeugt werden. Als positive Elektrode wird ein Film oder eine Membran eingesetzt, die getrennt aus  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Pulver in einer Matrix-Lösung aus einem Copolymer hergestellt und anschließend getrocknet wurde. Die negative Elektrode besteht aus einer getrockneten Beschichtung einer pulverisierten Kohlenstoff-Dispersion in einer Matrix-Lösung eines Copolymers. Zwischen den Elektrodenschichten wird eine Elektrolyt-/Separatormembran angeordnet. Hierfür wird ein Poly(vinylidenfluorid)-Hexafluoropropylen-Copolymeres mit einem organischen Plastifizierer wie Propylencarbonat oder Ethylencarbonat umgesetzt. Aus diesen Bestandteilen wird ein Film erzeugt, und anschließend wird der Plastifizierer aus der Schicht herausgelöst. In diesem "inaktiven" Zustand wird die Batteriezelle gehalten, bis sie ihrer Benutzung zugeführt werden

soll. Um sie zu aktivieren, wird sie in eine geeignete Elektrolytlösung eingetaucht, wobei sich die durch das Austreiben des Plastifizierungsmittels gebildeten Kavitäten mit dem flüssigen Elektrolyten füllen. Anschließend ist die Batterie gebrauchsfertig.

Nachteilig an einem derartigen Konstrukt ist es, daß die Batterie nicht längere Zeit im aufgeladenen Zustand aufbewahrt werden kann, da an den Grenzflächen Korrosion auftritt (siehe Mitteilung A. Blyr et. Al., 4<sup>th</sup> Euroconference on Solid State Ionics, Connemara, Irland, September 1997). Darüberhinaus ist der Prozeß des Austreibens des Plastifizierers mit einem geeigneten Lösemittel aufwendig und problematisch, so kann es zum Beispiel zu partieller Delamination kommen. Insbesondere erfordert der Waschprozeß als Ableitelektrode mindestens an einer Elektrode ein metallisches Netz (Kupfer bzw. Aluminium) im Gegensatz zu einer Metallfolie, damit das Lösemittel in den ganzen Batteriekörper eindringen kann. Diese Netze sind mechanisch sehr empfindlich und müssen zur Erreichung einer guten Haftung an das Elektrodenmaterial vorbehandelt werden. Vorbehandlungsverfahren von Netzen sind z. B. in US 6007588 beschrieben worden.

Ein Weg zur Umgehung des Waschprozesses ist in der DE 198 39 217 A1 aufgezeigt. Hier ist die Fertigung einer Elektrolytfolie unter Einbeziehung von Feststoffelektrolyten mit hoher Ionenleitung beschrieben. Diese werden in eine Polymermatrix zu einem heterogenen Gemisch in Folienform verarbeitet. Damit ist die Aktivierung des Elektrolyten prinzipiell überflüssig, jedoch kann es erforderlich sein, zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der so hergestellten Zellen einen Zweitelektrolyten über eine flüssige Phase in den Batteriekörper einzubringen, der zumindest an den Korngrenzen der aktiven Materialien vorhanden ist.

Es ist darüberhinaus versucht worden, Elektrolyte in fester Form zu verwenden, die als ionenleitende organische Polymerelektrolyte vorliegen. So beschreibt die

US-Patentschrift 5 009 970 den Einsatz eines gelförmigen Produktes, das durch Umsetzung eines festen Polyethylenoxid-Polymers mit Lithiumperchlorat und anschließendes Bestrahlen erhalten wurde. Das Patent US 5 041 346 beschreibt eine  
5 oxymethylenvernetzte Variante dieser Polymerelektrolyten, in der zusätzlich ein Weichmacher enthalten ist, der vorzugsweise ionensolvatisierende Eigenschaften aufweist, z.B. ein dipolares aprotisches Solvens wie  $\gamma$ -Butyrolacton sein kann. Allerdings ist berichtet worden, daß die Ionenleitfähigkeit im Vergleich zum  
10 festen Lithiumsalz zwar drastisch erhöht ist, für den Einsatz als Elektrolytschicht in elektrochemischen Bauelementen aber nicht ausreicht.

All diesen Lösungsansätzen ist gemeinsam, daß in erheblichem Maß  
15 polymerbasierte Binder in die Pasten, die als Ausgangsprodukt für die Folienfertigung erforderlich sind, beigegeben sein müssen, um ein reißfeste und weiterverarbeitbare Folie zu erhalten. Je nach Technologie werden weiterhin zum Teil erhebliche Mengen Plastifizierer hinzugegeben, die nicht nur  
20 hygroskopisch sind, sondern auch bei längerer Lagerung der Folien zu Alterungserscheinungen wie Brüchigkeit führen. Darüberhinaus stellen die Binder weitgehend elektrochemisch inaktives Material dar, das die Energiedichte des  
elektrochemischen Elementes, die von der Menge aktiven Materials  
25 abhängt, reduziert. Die Vorteile der Folienverarbeitung werden also erkauft durch eine teilweise Reduktion der Energiedichte. Die Anwendungsbeispiele in den oben genannten Patenten belegen, daß der Gehalt des polymeren Binders und/oder des  
Plastifizierers in der Regel deutlich über 20 Gewichtsprozent  
30 liegt. Die Volumenprozentanteile sind in den Folien noch deutlich höher. Allerdings lassen sich mit solchen Zusammensetzungen mechanisch stabile Folien herstellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, mechanisch  
35 stabile, vorzugsweise selbsttragende Schichten ("Folien") mit guten Weiterverarbeitungseigenschaften für die Herstellung von Schichtverbünden bereitzustellen, die als Akkumulatoren, elektrochrome Bauelemente oder dergleichen verwendet werden

können und die Nachteile nicht aufweisen, die durch die hohen Gehalte an organischem Polymermaterial bzw. Plastifizierer entstehen.

- 5 Insbesondere sollen die erfindungsgemäßen Schichten und Folien bzw. daraus hergestellten Schichtverbünde mit elektrochemischen Eigenschaften Produkte wie wiederaufladbare Batterien (Akkumulatoren), elektrochrome Bauelemente oder dergleichen liefern, die eine hohe Flexibilität und sehr gute Elektronen-  
10 und Ionenleitungseigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Pasten mit relativ geringen Gehalten an Binder/Plastifizierer in ein vorzugsweise flexibles textiles Flächengebilde eingebracht werden. Das Flächengebilde  
15 übernimmt dabei die Aufgabe, die mechanische Stabilität der Folien zu gewährleisten. Durch die Beweglichkeit der Fasern, aus denen das Gebilde besteht, wird die mechanische Flexibilität der Schichten nicht nachteilig beeinflusst.

- 20 Die Erfindung stellt demzufolge eine elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie für die Verwendung in elektrochemischen Bauelementen bereit, die ein textiles Flächengebilde sowie zumindest in den Zwischenräumen des textilen Flächengebildes befindlich eine Masse aus mindestens  
25 einer ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder aus diesen Bestandteilen bestehenden Matrix und einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz aufweist.

30 Der Ausdruck "in elektrochemischen Bauelementen verwendbar" impliziert dabei, daß das elektrochemisch aktivierbare anorganische Material in Form einer Festsubstanz ein ionenleitendes oder elektronenleitendes Material sein muß, oder  
35 beides zugleich, das sich als Elektrodenmaterial oder Festelektrolyt oder dgl. in einem entsprechenden elektrochemischen Bauelement eignet.

Unter dem Ausdruck "textiles Flächengebilde" soll erfindungsgemäß jedes Gebilde verstanden werden, das sich unter Verwendung von textilen Faserstoffen (Textilfasern) herstellen läßt und ein flaches Gebilde ist. Textilfasern umfassen Naturfasern

5 (pflanzliche und tierische Fasern), sog. Chemiefasern aus im wesentlichen organischen Polymeren, sowie alle anderen industriell herstellbaren Fasern wie Glas-, Keramik-, Metall-, Mineral- oder Kohlefasern. Im übrigen wird diesbezüglich auf die Definition in Römpf's Chemielexikon, 8. Auflage, Frauck'sche  
10 Verlagshandlung Stuttgart (1988) verwiesen, wo sich unter dem Stichwort "Textilien" auch Beispiele für flächenförmige Gebilde wie Filze, Gewebe und Vliesstoffe finden.

**Figur 1** zeigt die Abfolge eines erfindungsgemäßen  
15 Schichtverbunds, bei dem sowohl die Elektroden als auch der Elektrolyt in ein Gewebe eingebettet sind.

**Figur 2** zeigt eine Elektrodenfolie mit eingebettetem metallisiertem Gewebe.  
20

**Figur 3** zeigt eine Lade-Entladekurve eines Lithium-Akkumulators gemäß Beispiel 4.

**Figur 4** zeigt die Abnahme der Anfangskapazität dieser Zelle mit  
25 zunehmender Zahl der Lade-Entladeschritte (Zykelzahl).

Gut geeignet für die vorliegende Erfindung sind textile Flächengebilde in Form von Geweben, die in ihrem mechanischen Verhalten und ihrer Beweglichkeit ihrer Umgebung im  
30 elektrochemischen Bauelement gut angepaßt sind. Insbesondere bei Lithiumakkumulatoren mit Interkalationselektroden, die im elektrischen Betrieb eine permanente Expansion und Kontraktion erfahren, führt dies zu einer erhöhten Langzeitstabilität, also zu einer verbesserten Zykelstabilität. Statt als Gewebe können  
35 die Fasern des textilen Flächengebildes natürlich auch in anderer Form vorliegen, z.B. als Vlies oder dgl. gelegt, gewirkt oder anders zu einem flachen Textilgebilde zusammengefügt sein.

Die Auswahl des Materials für das textile Flächengebilde hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. Gegebenenfalls können dem Gewebe oder dgl. nämlich weitere Funktionen über die mechanische Stabilisierung der Folien hinaus zugewiesen werden. So können zum Beispiel die Fasern des textilen Flächengebildes zumindest außen leitend sein. In damit hergestellten Elektrodenschichten oder -folien können solche textile Flächengebilde gleichzeitig die Funktion des Stromableiters übernehmen. Während in den Elektroden dementsprechend vorteilhafterweise ein metallbeschichtetes Flächengebilde zum Einsatz kommen wird, wird im Elektrolyten vorzugsweise ein elektronischer Nichtleiter, zum Beispiel ein vorzugsweise reines (organisches und/oder anorganisches) Polymergebilde verwendet werden. Geeignet sind auch Glas oder Keramik.

Die Fasern des textilen Flächengebildes können aus oder unter Verwendung von Kunststoffen hergestellt sein. Solche Fasern lassen sich in unbeschichteter oder beschichteter Form einsetzen, wobei als Beschichtungen vor allem Metallisierungen geeignet sind. Kommerziell erhältlich und auch für den Einsatz in elektrochemischen Bauelementen nutzbar sind beispielsweise Gewebe aus Polymergebilden wie PVDF, Polyethylen, Polypropylen oder aus Teflon. Auch solche anderen Kunststoffe, die bei der Bereitung der pastösen Massen für elektrochemische Bauelemente wie nachstehend näher erläutert als Matrixmaterial zum Einsatz kommen und zu geeigneten Textilmaterialien und insbesondere zu Geweben verarbeitbar sind, können verwendet werden.

Wie erwähnt, können die textilen Flächengebilde metallisiert sein, um in Elektrodenschichten oder -folien neben der Stützfunktion des Textilmaterials auch die erwähnte Funktion als Ableiter erfüllen zu können. Hierfür kommen alle Metalle und elektronischen Leiter in Frage, die in der jeweiligen elektrochemischen Umgebung, in die sie eingebracht werden, stabil sind. Metallisierte Gewebe sind kommerziell erhältlich. Beispiele für geeignete metallische Beschichtungen sind Aluminium, Kupfer, Nickel, aber auch Legierungen wie Edelstahl. Weiterhin ist es für die Herstellung solcher Elektrodenschichten



oder -folien möglich, textile Flächengebilde aus Metallfasern oder -fäden einzusetzen. Diese können beispielsweise aus den voranstehend als Beschichtungsmaterial für die Fasern oder Fäden genannten Materialien bestehen. Rein metallische textile

5 Flächengebilde haben gegenüber beschichteten

Kunststoffmaterialien aufgrund der höheren Metallmenge den Vorteil besserer elektronischer Leitfähigkeit. Es ist besonders günstig, für derartige Zwecke Gewebe zu verwenden. Ebenfalls einsetzbar, aber weniger vorteilhaft sind dagegen mit den  
10 genannten Metallen beschichtete Kohlenstoff- und insbesondere Graphitfasern. Es ist nämlich z.B. zu erwarten, daß derartige Fasern oder Fäden zur Brüchigkeit neigen.

Im Gegensatz hierzu ist es vorteilhaft, als Elektrolyte  
15 einsetzbare Schichten oder Folien mit nichtleitenden, unbeschichteten Geweben oder anderen derartigen Flächentextilien zu versehen. Voraussetzung ist, daß diese Gewebe oder anderen Flächentextilien nicht oder nur sehr wenig mit den am Ladungstransport beteiligten Komponenten wie Lithium oder  
20 entsprechenden Elektrolyten reagieren, um keine Kapazitätsverluste insbesondere beim Formieren zu initiieren. Nicht nur, aber vorzugsweise dann, wenn nichtleitende Materialien verwendet werden, ist es vorteilhaft, die Gewebe oder dgl. in einer der Foliendicke angepaßten Schichtdicke  
25 einzusetzen. Sie sollten ein so hohes Porenvolumen besitzen, daß die durch ihren Einsatz ermöglichte Reduktion des Bindergehaltes in den Folien nicht durch das Textilmaterial-Volumen überkompensiert wird. Außerdem ist darauf zu achten, daß die Zwischenräume zwischen (zumindest Teilen der Fasern so groß  
30 gewählt sind, daß die Korngröße der Feststoffbestandteile in der Paste deutlich kleiner ist. Ansonsten wäre eine Einbindung der Pasten in die textilen Flächengebilde nicht möglich.

Vorzugsweise ist das textile Flächengebilde im wesentlichen ein  
35 durchgehender Bestandteil der erfindungsgemäßen Schicht oder Folie.

Der Anteil des Bindermaterials in den Schichten oder Folien, d.h. des Polymermaterials der Matrix, sowie des bisher meist in großen Anteilen vorhandenen Plastifizierers kann durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen minimiert werden, das heißt jeweils  
5 oder sogar zusammen auf Anteile von 15 Volumen-%, vorzugsweise von 10 Volumenprozent und weniger reduziert werden. Besonders bevorzugt sind Gehalte von jeweils, ganz besonders bevorzugt zusammen 6 oder weniger Gewichtsprozent. Die mechanische Stabilität der Folien bleibt trotzdem in vollem Umfang erhalten.  
10 Auf Plastifizierer kann ggf. ganz verzichtet werden.

Damit zwischen den einzelnen Körnern der in die Matrix (A) eingebetteten elektrochemisch aktivierbaren Festsubstanz (B) ein ausreichender elektrischer Kontakt gewährleistet ist, ist es  
15 wesentlich, daß die Masse eine ausreichende Menge an elektrochemisch aktivierbarer Festsubstanz enthält. Ausreichende oder sogar sehr gute Leitfähigkeiten werden dann erzielt, wenn der Volumenanteil der elektrochemisch aktivierbaren Festsubstanz so hoch ist, daß er in etwa dem gefüllten Raum in einer  
20 theoretischen dichtesten Kugelpackung entspricht. Da natürlich Parameter wie Größe und äußerliche Gestalt der elektrochemisch aktivierbaren Festsubstanz (B) eine Rolle spielen, kann der Minimalwert je nach eingesetzten Materialien etwas schwanken. Es ist jedoch empfehlenswert, mindestens 60 Volumen-Prozent an  
25 Festsubstanz (B) einzusetzen, bevorzugt sind es mind. etwa 65, und ganz besonders bevorzugt mind. etwa 70 Volumen-Prozent. Die Obergrenze ist nicht kritisch. Unter Umständen kann man bis zu 90 Vol.-%, in Ausnahmefällen sogar bis zu 95 Vol.-% Festsubstanz (B) in die pastöse Masse der Erfindung einarbeiten.

30 Ein ausreichender elektrischer Kontakt zwischen den Körnern der Festsubstanz (B) kann jedoch alternativ oder zusätzlich auch dadurch erreicht werden, daß ein zweiter Ionen- und/oder Elektronenleiter (oder ein homogener, gemischter Leiter, je nach  
35 benötigter Art der Leitfähigkeit) (C) eingesetzt wird, der zumindest an den Korngrenzen zwischen (A) und (B) als dünne Schicht vorhanden ist.

Die Masse, die sich zumindest in den Zwischenräumen des textilen Flächengebildes befindet, kann wie folgt hergestellt werden:

Für die Matrix (A) kann eine Vielzahl von Materialien verwendet werden. Dabei kann man mit lösungsmittelfreien oder lösungsmittelhaltigen Systemen arbeiten. Als lösungsmittelfreie Systeme eignen sich beispielsweise vernetzbare, flüssige oder pastöse Harzsysteme. Beispiele hierfür sind Harze aus vernetzbaren Additionspolymeren oder Kondensationsharzen. So können beispielsweise Vorkondensate von Phenoplasten (Novolake) oder Aminoplasten eingesetzt werden, die nach Ausformen der pastösen Masse zur Schicht eines elektrochemischen Schichtverbundes endvernetzt werden. Weitere Beispiele sind ungesättigte, beispielsweise durch Pfropf-Copolymerisation mit Styrol vernetzbare Polyester, durch bifunktionelle Reaktionspartner härtbare Epoxiharze (Beispiel: Bisphenol-A-Epoxiharz, kalt gehärtet mit Polyamid), vernetzbare Polycarbonate wie durch ein Polyol vernetzbares Polyisocyanurat, oder binäres Polymethylmethacrylat, das ebenfalls mit Styrol polymerisiert werden kann. Man erhält eine pastöse Masse, die dabei jeweils aus dem mehr oder weniger zähflüssigen Vorkondensat bzw. unvernetzten Polymer als Matrix (A) oder unter Verwendung wesentlicher Bestandteile davon, zusammen mit der Komponente (B), gebildet wird.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Polymeren oder Polymer-Vorstufen zusammen mit einem Lösungs- oder Quellmittel für das organische Polymer. Im Prinzip besteht hier keine Beschränkung bezüglich der einsetzbaren synthetischen oder natürlichen Polymere. Nicht nur Polymere mit Kohlenstoff-Hauptkette sind möglich, sondern auch Polymere mit Heteroionen in der Hauptkette wie Polyamide, Polyester, Proteine oder Polysaccharide. Die Polymere können Homo- oder Copolymere sein; die Copolymere können statistische Copolymere, Pfropfcopolymere, Blockcopolymere oder Polyblends sein; eine Beschränkung ist hier nicht gegeben. Als Polymere mit reiner Kohlenstoff-Hauptkette sind beispielsweise natürliche oder synthetische Kautschuke verwendbar. Besonders bevorzugt sind fluoridierte

Kohlenwasserstoff-Polymere wie Teflon, Polyvinylidenfluorid (auf PVDF) oder Polyvinylchlorid, da hiermit bei den aus der pastösen Masse gebildeten Folien oder Schichten besonders gute wasserabweisende Eigenschaften erzielt werden können. Dies verleiht den damit erzeugten elektrochemischen Bauelementen eine besonders gute Langzeitstabilität. Weitere Beispiele sind Polystyrol oder Polyurethan. Als Beispiele für Copolymere seien Copolymere von Teflon und amorphem Fluorpolymer sowie Polyvinylidenfluorid/Hexafluorpropylen (im Handel als Kynarflex erhältlich) genannt. Als Beispiele für Polymere mit Heteroatomen in der Hauptkette seien Polyamide vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ oder vom Aminosäure-Typ, Polycarbonate, Polyacetale, Polyether und Acrylharze genannt. Weitere Materialien umfassen natürliche und synthetische Polysacharide (Homo- und Heteroglykane), Proteoglykane, beispielsweise Stärke, Cellulose, Methylcellulose. Auch Substanzen wie Chondroitinsulfat, Hyaluronsäure, Chitin, natürliche oder synthetische Wachse und viele andere Substanzen können eingesetzt werden. Zusätzlich können auch die vorgenannten Harze (Präkondensate) in Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln verwendet werden.

Lösungs- bzw. Quellmittel für die vorgenannten Polymere sind dem Fachmann bekannt.

Unabhängig davon, ob die Matrix (A) ein Lösungs- oder Quellmittel enthält oder nicht, kann ein Plastifizierungsmittel (auch Weichmacher) für das bzw. die eingesetzten Polymere vorhanden sein. Unter "Plastifizierer" oder "Weichmacher" sollen hier Substanzen verstanden werden, deren Moleküle durch Nebenvalenzen (Van-der-Waals-Kräfte) an die Kunststoffmoleküle gebunden werden. Sie verringern dadurch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Makromolekülen und setzen damit die Erweichungstemperatur und die Sprödigkeit und Härte der Kunststoffe herab. Dies unterscheidet sie von Quell- und Lösungsmitteln. Aufgrund ihrer niedrigeren Flüchtigkeit lassen sie sich üblicherweise bei Raumtemperatur nicht durch Abdampfen aus dem Kunststoff entfernen, sondern müssen ggf. durch ein entsprechendes Lösungsmittel herausgelöst werden. Das

Einarbeiten eines Plastifizierers bewirkt eine hohe mechanische Flexibilität der aus der pastösen Masse erzeugbaren Schicht.

Der Fachmann kennt geeignete Weichmacher für die jeweiligen  
5 Kunststoffgruppen. Sie müssen mit dem Kunststoff, in den sie  
eingearbeitet werden sollen, gut verträglich sein. Gängige  
Weichmacher sind hochsiedende Ester der Phthalsäure oder der  
Phosphorsäure, beispielsweise Dibutylphthalat oder  
Dioctylphthalat. Weiterhin eignen sich beispielsweise  
10 Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethoxyethan,  
Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Butyrolacton,  
Ethylmethylsulfon, Polyethylenglykol, Tetraglyme, 1,3-Dioxolan  
oder S,S-Dialkyldithiocarbonat.

15 Wird als Matrix eine Kombination aus Kunststoff und  
Plastifizierer verwendet, so kann der Plastifizierer  
anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel oder durch  
Abdampfen (z.B. unter Vakuum und/oder erhöhten Temperaturen)  
wieder aus der pastösen Masse herausgelöst werden. Dabei  
20 möglicherweise entstehende Kavitäten können durch nachfolgende  
Press- und Laminationsvorgänge zum Zusammenfügen der  
verschiedenen Schichten geschlossen werden. Hierdurch wird die  
elektrochemische Stabilität des geladenen Akkumulators  
verbessert. Erstrebenswert ist bei Einsatz eines  
25 Festelektrolyten in der beschriebenen Kunststoffmatrix eine  
ionische Leitfähigkeit von mindestens  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ .

Anstelle des späteren Verpressens der Kavitäten können diese  
auch nach dem Herauslösen des Plastifizierers mit einem zweiten  
30 festen oder flüssigen Elektrolyt- oder Elektrodenmaterial  
aufgefüllt werden.

Die vorliegenden, erfindungsgemäßen Schichten eignen sich, wie  
bereits erwähnt, für eine Vielzahl elektrochemischer Bauelemente  
35 wie Akkumulatoren, elektrochrome Bauelemente und insbesondere  
wiederaufladbare elektrochemische Zellen auf Festkörperbasis.  
Der Fachmann kann hierfür dieselben Festsubstanzen (B)  
auswählen, die er für klassische elektrochemische Bauelemente,

d.h. solche ohne den Zusatz von Kunststoffen, verwenden würde.

Beispielhaft seien nachstehend mögliche Festsubstanzen (B) für einen Akkumulator in Lithiumtechnologie genannt:

- 5
- untere Ableitelektrode Al, Cu, Pt, Au, C
  - positive Elektrode  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_x\text{NiVO}_4$ ,  $\text{Li}_x[\text{Mn}]_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  
 $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$
  - 10 - Elektrolyt (hier Festkörper)  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ,  
 $\text{LiTaO}_3 \cdot \text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{LiO}_2$ ,  
 $\text{LiH}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  
 $\text{LiX} + \text{ROH}$  mit  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  (1, 2  
oder 4 ROH pro LiX).
  - 15 - Negative Elektrode  $\text{Li}$ ,  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_2$ ,  
 $\text{Li}_x\text{C}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{C}_6$ , Lithiumlegierungen
  - obere Ableitelektrode Al, Cu, Mo, W, Ti, V, Cr, Ni

Die vorliegende Erfindung ist aber selbstverständlich nicht auf  
20 Akkumulatoren in Lithiumtechnologie beschränkt, sondern umfaßt,  
wie bereits oben erwähnt, alle diejenigen Systeme, die sich auch  
"konventioneller" Technik, d. h. ohne Einarbeiten einer  
organischen Polymermatrix, herstellen lassen.

25 Nachstehend sollen einige spezielle Ausgestaltungen der Massen  
beschrieben werden, die sich für spezielle Bauelemente oder  
Bauelement-Bestandteile eignen. Soweit die darin eingesetzten  
elektrochemisch aktivierbaren Bestandteile noch nicht Stand der  
Technik sind, sollte klar sein, daß diese Substanzen auch in  
30 "Bulk-Form", d. h. ohne Polymermatrix, in entsprechenden  
elektrochemischen Bauelementen eingesetzt werden können.

Durch geeignete Wahl der elektrochemisch aktiven Substanzen  
lassen sich elektrochemische Bauelemente, beispielsweise  
35 Akkumulatoren herstellen, die in den Lade-/Entladekurven  
Charakteristika aufweisen, mittels derer eine gezielte Kontrolle  
von Be- und Entladezustand des Akkumulators möglich ist. So  
können als elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B) für die

positive oder die negative Elektrode Mischungen zweier der voranstehend erwähnten Elektrodenmaterialien oder entsprechender anderer Elektrodenmaterialien eingesetzt werden, die unterschiedliche Oxidations-/Reduktionsstufen besitzen. Eine der beiden Substanzen kann alternativ durch Kohlenstoff ersetzt sein. Dies führt zu charakteristischen Verläufen der Be- und Entladekurven, die eine vorteilhafte Detektion des Be- bzw. Entladezustandes eines unter Verwendung solcher Massen hergestellten Akkumulators ermöglichen. Die Kurven weisen dabei zwei verschiedene Plateaus auf. Wird das dem Entladezustand nähere Plateau erreicht, kann dieser Zustand dem Benutzer angezeigt werden, so daß er weiß, daß er bald eine Wiederaufladung vornehmen muß, und vice versa.

Wird in eine für eine negative Elektrode vorgesehene Schicht Kohlenstoff und ein mit Lithium legierbares Element eingearbeitet, so verleiht dies der daraus herstellbaren Elektrode (mit Eigenschaften einer Legierungs- und einer Interkalationselektrode) eine besonders hohe Kapazität bei verbesserter elektrochemischer Stabilität. Außerdem ist die Volumenausdehnung geringer als bei einer reinen Interkalationselektrode.

Graphit oder amorpher Kohlenstoff (Ruß) bzw. eine Mischung aus beidem kann des weiteren mit Elektrodenmaterial für eine positive oder negative Elektrode in die pastöse Masse eingearbeitet werden. Insbesondere sind hier Gewichtsanteile von 20 bis 80 Gewichts-% amorphem Kohlenstoff, bezogen auf die elektrochemisch aktivierbare Komponente, vorteilhaft. Ist die Masse für eine positive Elektrode vorgesehen, so ist als vorteilhafte Eigenschaft die Schmierwirkung des Kohlenstoffs zu erwähnen, die die mechanische Flexibilität einer aus der pastösen Masse erzeugten Schicht verbessert. Ist die Masse für eine negative Elektrode vorgesehen, so wird zusätzlich die elektrochemische Stabilität und die elektronische Leitfähigkeit verbessert, wie bereits voranstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäße Schicht kann auch für andere Elektroden als

- Interkalationselektroden verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz von Metallpulver in Kombination mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz als elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B). Eine hiermit erzeugte pastöse Masse kann für die Herstellung von Zersetzungselektroden dienen. Damit entfällt die für Interkalationselektroden typische Volumenausdehnung, was zu einer verbesserten Alterungsbeständigkeit führt. Als Beispiel hierfür sei die Kombination Kupfer plus Lithiumsulfat genannt.
- Eine ganz besondere Elektrodenvariante ist erhältlich, wenn das Elektrodenmaterial (B) ein nicht mit Lithium reagierendes Metall ist und weiterhin ein Lithiumsalz enthält. Die Matrix (A) in dieser Variante wird dabei wie bereits oben beschrieben aus einer Kombination von Kunststoff mit einem Plastifizierer hergestellt, der anschließend wieder aus der pastösen Masse herausgelöst wird. In dieser Variante sollen allerdings die dabei entstehenden Kavitäten nicht bei einem späteren Laminieren der elektrochemisch aktivierbaren Schichten unter Druck oder dgl. geschlossen werden; es ist vielmehr darauf zu achten, daß sie offen bleiben. In Kombination mit einem Lithiumsalz in der benachbarten Elektrolytschicht besitzt eine so zusammengesetzte Elektrode die Eigenschaft, Lithium reversibel in den entstandenen Kavitäten ein- und ausbauen zu können. Sie hat die Vorteile einer Interkalationselektrode, vermeidet jedoch deren Nachteile (z.B. die Volumenausdehnung) und hat aufgrund der großen inneren Oberfläche hervorragende elektrische Eigenschaften. Als Beispiel für ein nicht mit Lithium reagierendes Metall sei Nickel genannt.
- Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, daß die Einarbeitung eines Phasengemischs aus  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$  in die in das Flächengebilde einzubringende Masse, unabhängig von deren vorgesehenem elektrochemischem Verwendungszweck, zu einer Verbesserung der Plastizität der daraus erzeugten Elektroden oder Festelektrolyte führt. Voraussetzung hierfür ist, daß das Phasengemisch äußerst fein gemahlen ist. Die extrem geringen Korngrößen dürften die Ursache für eine verbesserte innere Gleitwirkung sein.



Unabhängig davon, ob die Festsubstanz (B) ein Elektrodenmaterial oder ein Elektrolytmaterial ist, kann es aus einem Lithiumionenleiter und einem oder mehreren weiteren Ionenleitern (z.B. für Li, Cu, Ag, Mg, F, Cl, H) bestehen. Hiermit hergestellte Elektroden und Elektrolyt-Schichten weisen besonders günstige elektrochemische Eigenschaften wie Kapazität, Energiedichte, mechanische und elektrochemische Stabilität auf.

Wie erwähnt, kann in einer Ausgestaltung der Erfindung die in das Flächengebilde einzubringende Masse zusätzlich einen zweiten festen Ionen-, Elektronen- und/oder einen gemischten Leiter (C) enthalten. Dieser kann auf verschiedene Weise in die Matrix eingearbeitet werden. Wenn es sich um einen Ionenleiter handelt, der in einem Lösungsmittel löslich ist - etwa demjenigen, in dem auch das Matrixmaterial (A) löslich ist - so kann die Herstellung der Masse dadurch erfolgen, daß das Lösungsmittel für das Matrixmaterial diesen zweiten Ionenleiter enthält. Der Dampfdruck des Lösungsmittels muß dabei so hoch sein, daß es in einem späteren Stadium gezielt ausgetrieben werden kann (z.B. nach dem innigen Vermengen der Bestandteile der Masse, wenn diese auch ohne die Anwesenheit des Lösungsmittels eine pastöse Konsistenz aufweist, oder aber nach Erzeugen der Schicht oder Folie). Sofern in einer solchen Ausgestaltung der Erfindung auch ein Plastifizierer vorhanden sein soll, bietet es sich an, einen ebenfalls im Lösungsmittel löslichen Plastifizierer zu wählen, der dann gegebenenfalls mit Hilfe des genannten Lösungsmittels anschließend wieder entfernt werden kann. Diese Ausgestaltung der Erfindung läßt sich auch mit solchen Leitern (C) bewerkstelligen, die eine relativ schlechte Leitfähigkeit (insbesondere Ionenleitfähigkeit, wenn diese Eigenschaft vorhanden sein soll) besitzen.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann ein Ionen-, Elektronen- oder gemischter Leiter (C) gewählt werden, der im gewählten Plastifizierer für das System löslich ist. Der Plastifizierer sollte in diesem Fall einen relativ niedrigen Dampfdruck aufweisen. Hier wird beim innigen Vermengen von in

Plastifizierer gelöstem Bestandteil (C) mit den weiteren Bestandteilen der pastösen Masse eine modifizierte Korngrenze zwischen den leitenden Bestandteilen erzeugt, die eine gewisse Plastizität aufweist. Die elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B) darf in dieser Ausgestaltung der Erfindung eine deutlich weniger hohe Leitfähigkeit aufweisen als eine elektrochemisch aktivierbare Festsubstanz (B), die den einzigen elektrochemisch relevanten Bestandteil der Mischung darstellt. Damit lassen sich in dieser Variante auch z. B. quartäre Lithiumionenleiter wie  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{Li}_5\text{AlO}_4$  als Komponente (B) einsetzen, die eine ionische Leitfähigkeit der Größenordnung  $10^{-6}$  S/cm mit einem hohen Stabilitätsfenster vereinigen. Die Plastizität der Korngrenzen läßt sich weiter steigern, wenn zusätzlich eine Substanz mit hohem Dampfdruck (z. B. Ether oder Dimethoxyethan für Plastifizierer wie Dibutylphthalat) in die Masse eingearbeitet wird. Das Lösungsmittel wirkt hier als Modifizierungsmittel für den Plastifizierer. Eine solche Ausgestaltung ist beispielsweise möglich, wenn die Matrix PVC oder PVDF oder andere halogenierte Kohlenwasserstoff-Polymere enthält oder im wesentlichen daraus besteht.

Handelt es sich bei dem Leiter (C) um einen Ionenleiter, so ist es auch möglich, hierfür ein hygroskopisches Salz einzusetzen. In dieser Ausgestaltung der Erfindung wird der Ionenleiter (C) in wasserfreier oder wasserarmer Form in die pastöse Masse eingearbeitet. Während des Verarbeitungsvorgangs (oder durch späteres Lagern in einer feuchtigkeitshaltigen Umgebung) wird Wasser aufgenommen. Dadurch entsteht eine Korngrenze dieses Ionenleiters, die eine gewisse Plastizität aufweist. Wenn der hygroskopische Ionenleiter in der Lage ist, kristalline Hydrate zu bilden, kann durch die Einlagerung des eindiffundierenden Wassers als Kristallwasser in eine feste Korngrenze eine Volumenausdehnung stattfinden, die einen verbesserten Korngrenzenkontakt schafft und durch die schwächere Anbindung des leitenden Ions an die umgebende Hydrathülle auch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten verbessert (das Kation des Elektrolyten kann sich bis zu einem gewissen Grade in seiner

polaren Hülle bewegen). Ein Beispiel für ein derart einsetzbares Salz ist  $\text{LiNO}_3$ .

Wird als Leiter (C), insbesondere für die Erzeugung eines  
5 Festelektrolyten, ein hydrolyseunempfindliches Salz eingesetzt, beispielsweise ein Lithiumsalz, ausgewählt unter Perchlorat, den Halogeniden ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), Nitrat, Sulfat, Borat, Carbonat, Hydroxid oder Tetrafluorborat, kann die pastöse Masse sowie die  
10 daraus herzustellende elektrochemisch aktivierbare Schicht in vorteilhafter Weise unter Umgebungsatmosphäre hergestellt werden.

Die wie vorstehend beschrieben hergestellte Masse sollte in den meisten Fällen eine pastöse Konsistenz aufweisen, bis sie in  
15 das textile Flächengebilde eingearbeitet worden ist. Zu ihrer Herstellung können die Bestandteile auf konventionelle Art und Weise vermischt werden, vorzugsweise durch heftiges Rühren oder Verkneten der Bestandteile. Gegebenenfalls werden das organische Polymer oder seine Vorstufen im Lösungs- oder Quellmittel  
20 vorgelöst oder vorgequollen, bevor die Komponente (B) zugegeben wird. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Masse während des Mischvorgangs oder im Anschluß daran einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Hierdurch werden die Festsubstanz (B) und gegebenenfalls der Leiter (C) stärker  
25 verdichtet, weil die Korngrößen durch Aufbrechen der Körner herabgesetzt werden. Dies verbessert die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der pastösen Massen. Man kann die für die Elektroden oder Elektrolyte vorgesehenen Materialien auch vor der Einarbeitung in die Masse einer solchen  
30 Ultraschallbehandlung unterziehen, um von vornherein die Korngrößen zu verringern.

Die dergestalt hergestellten Pasten oder pastösen Massen stellen die pastenförmigen Ausgangsprodukte für die Einbringung in die  
35 textilen Flächengebilde dar. Für den Eintrag der Pasten in die Flächengebilde steht eine Reihe von technischen Verfahren zur Verfügung, die dem Fachmann bekannt sind. Beispielhaft seien hier genannt: (a) Tauchverfahren, bei denen das Gewebe oder dgl.

in die Paste eingetaucht wird und dann kontrolliert wieder herausgezogen. Dabei bleibt Paste am Flächengebilde hängen. Durch die Ziehgeschwindigkeit und Einstellung der Pastenviskosität kann die auf dem Gewebe verbleibende Schichtdicke eingestellt werden; außerdem kann die Schichtdicke durch mehrfaches Tauchen variiert werden; (b) drucktechnische Verfahren mit rotierenden Walzen wie etwa dem Reverse-Roll-Coating; (c) Gießverfahren, bei denen z. B. mittels Druckgießern die Paste in der gewünschten Schichtdicke in das textile Flächengebilde gedrückt wird; (d) aus den Pasten werden zunächst Folien gezogen, die anschließend unter Druck und Temperatur in das textile Flächengebilde einlaminiert werden. Wichtig ist in allen Fällen, daß die Masse jeweils vollständig die Zwischenräume zwischen den Fasern innerhalb des textilen Flächengebildes ausfüllt.

Durch das Einbetten der Festsubstanzen (B) in die Matrix (A) sowie das Einbringen in das stützende textile Flächengebilde entfällt das Sintern der Pulver der elektrochemisch aktivierbaren Substanzen bei hohen Temperaturen, wie es für „konventionelle“ elektrochemische Bauelemente üblich ist. Ein solches Sintern würde keine Folienfertigung ermöglichen.

Die erfindungsgemäßen Schichten und Folien eignen sich insbesondere für das Erzeugen von Dünnschicht-Batterien und anderen entsprechenden elektrochemischen Bauelementen wie z.B. elektrochromen Bauelementen. Bevorzugt handelt es sich um Bauelemente in der sogenannten "Dickschicht-Technologie". Die einzelnen Schichten dieser Elemente werden auch "Tapes" genannt. Hierfür werden einzelne elektrochemisch aktive bzw. aktivierbare Schichten in einer Dicke von etwa 10 µm bis etwa 1 bis 2 mm erzeugt, aufeinander aufgelegt und in innigen Kontakt gebracht. Der Fachmann wird die der Anwendung gemäße Dicke jeweils entsprechend auswählen. Bevorzugt sind Bereiche von etwa 50 µm bis 500 µm, ganz besonders bevorzugt ein Bereich von etwa 100 µm. Es ist erfindungsgemäß allerdings auch möglich, entsprechende Dünnschicht-Bauelemente herzustellen (dieser Begriff umfaßt Dicken von vorzugsweise 100 nm bis zu

einigen  $\mu\text{m}$ ). Diese Anwendung dürfte aber beschränkt sein, da entsprechende Bauelemente den gängigen Kapazitätsanforderungen in einer Vielzahl von Fällen nicht genügen dürften. Denkbar ist allerdings die Anwendung beispielsweise für Backup-Chips.

5  
~~Die vorliegende Erfindung umfaßt daher selbsttragende oder auf~~  
einem Substrat aufliegende, elektrochemisch aktive bzw.  
aktivierbare Schichten, bevorzugt in den angegebenen Dicken, die  
aus den voranstehend beschriebenen pastösen Massen und textilen  
10 Flächengebilde erzeugt werden können. Die Schichten sind  
vorzugsweise flexibel.

Zur Erzeugung sowohl der selbsttragenden Schichten (Folien,  
Tapes) auf der auf einem Substrat aufliegenden Schichten kann  
15 auf die üblichen, im Stand der Technik bekannten Verfahren  
zurückgegriffen werden, die für die entsprechenden  
Polymermaterialien der Matrix anwendbar sind. Die Verfestigung  
der pastösen Massen erfolgt dabei je nach Material  
beispielsweise durch Härten (von Harzen oder anderen  
20 Präkondensaten), durch Vernetzen von Präpolymerisaten oder  
linearen Polymerisaten, durch Abdampfen von Lösungsmittel oder  
auf ähnliche Art und Weise.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden  
25 vernetzbare Harzmassen (Präkondensate), wie weiter oben für die  
pastösen Massen beschrieben, eingesetzt und nach Ausformen der  
Schicht durch UV- oder Elektronenbestrahlung ausgehärtet. Eine  
Härtung kann natürlich auch thermisch oder chemisch  
(beispielsweise durch Eintauchen der erzeugten Schicht in ein  
30 entsprechendes Bad) bewirkt werden. Gegebenenfalls werden den  
Massen geeignete Initiatoren oder Beschleuniger oder dgl. für  
die jeweilige Vernetzung zugesetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Schichtverbünde mit  
35 elektrochemischen Eigenschaften, wie insbesondere Akkumulatoren  
und andere Batterien oder elektrochrome Bauelemente, ganz  
besonders bevorzugt wiederaufladbare elektrochemische Zellen,

die durch eine entsprechende Abfolge der obengenannten Schichten gebildet werden oder diese umfassen.

Fig. 1 zeigt die Abfolge einer solchen Anordnung, bei denen  
5 Elektroden wie auch Elektrolyt in ein Gewebe eingebettet und  
dadurch verstärkt wurden. Die Bezugsziffern bedeuten:  
Ableitelektrode 1, Zwischentape 2, gewebeverstärkte Elektrode 3,  
gewebeverstärkter Elektrolyt 4 und gewebeverstärkte  
Gegenelektrode 5. Es werden zunächst die jeweiligen pastösen  
10 Massen in der oben beschriebenen Weise in die Netze eingetragen  
und daran anschließend ein Folienverbund hergestellt. Aus der  
Figur ist ersichtlich, daß die Masse aus Polymermatrix und  
Festelektrolyt bzw. Festelektrodenmaterial auch über obere und  
untere Oberfläche des textilen Flächenmaterials herausreichen  
15 und dort eine durchgehende Schicht bilden kann. Dies ist jedoch  
kein notwendiges Merkmal der Erfindung; es ist ausreichend, wenn  
die Masse die Zwischenräume innerhalb des textilen  
Flächengebildes bis etwa auf die Höhe von dessen Oberflächen  
füllt, wobei die nach außen weisenden Fäden des Textilmaterials  
20 von der Masse bedeckt sein können oder auch nicht. Ggf. kann  
auch eine Seite der Schicht wie aus der Figur ersichtlich  
ausgestaltet sein, während die andere unbedeckt oder nur mit  
einer Schicht der Masse äußerst geringer Dicke bedeckt ist.

25 Die beschriebene dreischichtige Zelle (oder jedes beliebige  
andere elektrochemische Bauelement, bestehend aus positiver  
Elektrode/Elektrolyt/negativer Elektrode) kann zusätzlich mit  
Ableitelektroden (Schichten 1 in Fig. 1) versehen sein. Dies ist  
insbesondere dann der Fall, wenn das Gewebe in den  
30 Elektrodenschichten nicht elektrisch leitend ist.

~~Jede Schicht oder Folie kann einzeln in ihren endverfestigten  
Zustand überführt werden. Handelt es sich um selbsttragende  
Schichten bzw. Folien, so können die entsprechenden Bestandteile  
35 des zu bildenden Bauelementes anschließend durch Laminierung  
miteinander verbunden werden. Hierfür können konventionelle  
Laminiertechniken eingesetzt werden. Genannt sei hier  
beispielsweise das Extrusionsbeschichten, wobei die zweite,~~

Schicht durch Anpreßwalzen mit einer Trägerschicht verbunden wird, Kalanderbeschichten mit zwei oder drei Walzspalten, worin neben der pastösen Masse die Trägerbahn mit einläuft, oder Doublieren (Verbinden unter Druck und Gegendruck von bevorzugt erhitzten Walzen). Der Fachmann wird die entsprechenden Techniken ohne weiteres auffinden, die sich durch die Wahl der Matrices für die jeweiligen pastösen Massen ergeben oder anbieten.

- 10 Ein Preßvorgang während des Verbindens (Laminierens) der einzelnen Schichten kann häufig erwünscht sein, nicht nur zum besseren Verbinden (und damit dem Erzielen einer besseren Leitfähigkeit) der einzelnen Schichten, sondern beispielsweise auch, um möglicherweise vorhandene Kavitäten in den einzelnen
- 15 Schichten zu beseitigen, die beispielsweise wie voranstehend beschrieben durch Auswaschen von Plastifizierer oder dergleichen erzeugt worden sind. Hierfür sind gängige Techniken anwendbar. Vorteilhaft kann eine Kaltverpressung (bei Temperaturen unter 60°C) erfolgen, sofern die eingesetzten Materialien dies
- 20 erlauben. Ein besonders guter Kontakt der einzelnen Schichten untereinander wird dadurch gewährleistet.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung können die wie beschrieben hergestellten Schichten vor oder nach dem

25 Zusammenlaminieren mit einer Elektrolytlösung (z.B. einem in einem organischen Lösungsmittel wie Propylcarbonat und/oder Ethylcarbonat oder dgl. gelösten Lithiumsalz) imprägniert werden. Derartige Elektrolytlösungen sind dem Fachmann bekannt und teilweise auch käuflich.

30 Die elektrochemischen Bauteile, die mit den erfindungsgemäßen pastösen Massen herstellbar sind, sind nicht beschränkt. Die nachstehend beschriebenen Ausgestaltungen sind daher nur als Beispiele oder besonders bevorzugte Ausgestaltungen zu

35 verstehen.

So können wiederaufladbare elektrochemische Zellen in Dickschichttechnologie hergestellt werden, d. h. mit einzelnen,

elektrochemisch aktivierbaren Schichten in einer Dicke von etwa 10  $\mu\text{m}$  bis etwa 1 bis 2 mm und bevorzugt von etwa 100  $\mu\text{m}$ . Wenn die elektrochemische Zelle auf der Lithiumtechnologie basieren soll, bieten sich als Festsubstanzen für die jeweiligen Elektroden bzw. Elektrolytschichten diejenigen Substanzen an, die bereits voranstehend hierfür aufgezählt sind. Dabei sind mindestens drei Schichten vorzusehen, nämlich eine solche, die als positive Elektrode fungiert, eine, die als Festkörperelektrolyt fungiert, und eine, die als negative Elektrode fungiert, d.h. die Schichten 3, 4 und 5 der Figur 1.

Verwendet man in den Elektroden metallbeschichtete textile Flächengebilde, z.B. Gewebe, so kann man in besonders vorteilhafter Weise die Herausführung der elektrischen Kontakte vom Batteriekörper durch das metallisierte Kunststoffgehäuse realisieren. Die Verpackung einer solchen Batterie wird üblicherweise z.B. in einer metallisierten Kunststoffolie erfolgen, die den Batteriekörper komplett umschließt. Die Nahtstellen der Verpackung werden durch einen Heißsiegelschritt verschlossen. Dabei werden die Kontaktfahnen des Batteriekörpers durch die Siegelnaht geführt und beim Versiegeln mit eingeschweißt. Dieses Einsiegeln der Kontaktfahnen, die üblicherweise als dünne Metallbänder durch die Siegelnaht geführt werden, ist ein Prozeß, der technisch nicht gut beherrscht wird, da es bei starkem Siegeln durch Verdrängen der Siegelmassen über den Kontaktfahnen über die Metallisierung der Kunststoffsiegelfolie zu Kurzschlüssen kommt. Siegelt man andererseits zu schwach, so wird die Siegelnaht gegebenenfalls eine Leckstelle aufweisen, da die Siegelmasse die Kontaktfahnen unzureichend umfließt. Führt man erfindungsgemäß das textile Flächengebilde als Kontaktzungen durch die Siegelnaht nach außen, so verteilt sich die Siegelmasse sehr gut im Gewebe oder dgl. des Gebildes, und es kommt nicht zu Durchkontaktierungen, während gleichzeitig die Siegelnaht über den Durchführungen geschlossen ist. Das Flächengebilde im Bereich der Kontaktzungen sollte dazu vorzugsweise auf Dicken deutlich unter 100  $\mu\text{m}$  gepreßt werden, falls seine Ausgangsdicke höher ist. Dieses ist z.B. mit geeigneten Geweben erreichbar. Zur Verbesserung der



Siegelung ist es außerdem möglich, im Bereich der Durchführung der Kontaktzunge durch die Siegelnaht vor der Siegelung mit beispielsweise einem Dispenser Siegelmasse in das Gewebe einzutragen. Aufgrund der Gewebestruktur haftet diese besonders  
5 gut im Gegensatz zu Auftrag auf Metallbänder.

Fig. 2 zeigt eine Elektrodenfolie 1 mit eingebettetem metallisiertem Gewebe. Im Bereich der Kontaktzunge 2 ist das Gewebe zu der erforderlichen reduzierten Dicke für die  
10 Durchführung durch die Siegelnaht gepreßt worden. Auch bei dieser Ausgestaltung ist es natürlich nicht wie in der Figur gezeigt zwingend, daß sich ober- und/oder unterhalb des textilen Flächengebildes ein durchgehender Film der Masse aus Polymermatrix und elektrochemisch aktivierbarer Festsubstanz  
15 befindet.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

#### Beispiel 1

20 Für die Herstellung einer positiven Elektrode werden 2 g PVDF-HFP mit 1 g Ethylencarbonat und 100 g Aceton zusammengegeben. Dann werden 14 g  $\text{LiCoO}_2$  und 3 g Leitfähigkeitsruß in Form feiner Pulver zugesetzt. Diese Bestandteile werden anschließend durch starkes Rühren innig miteinander vermischt. In diese Paste wird  
25 dann ein kommerziell erhältliches, aluminiumbeschichtetes Gewebe eingetaucht. Die Gewebedicke betrug 150  $\mu\text{m}$ . Nach dem kontrollierten Herausziehen des Gewebes aus der Paste ist dieses mit Paste gefüllt. Das gefüllte Gewebe wird anschließend getrocknet und erneut getaucht. Durch wechselweises Trocknen und  
30 Tauchen läßt sich die gewünschte Schichtdicke einstellen. Man erhielt eine stabile und hochflexible Folie, die als positive Elektrode in einem Lithiumakkumulator verwendet wurde.

#### Beispiel 2

35 Eine negative Elektrode wurde durch wechselweises Tauchen und Trocknen eines kupferbeschichteten Gewebes von 150  $\mu\text{m}$  Dicke hergestellt. Die Paste wurde wie folgt angesetzt. 2 g PVDF-HFP wurden mit 1 g Ethylencarbonat und 100 g Aceton durch Rühren

innig miteinander vermischt. Dann wurden 15 g Batteriegraphit sowie 2 g Leitfähigkeitsruß als feines Pulver hinzugegeben. Nach weiterem innigen Vermischen entstand die Paste, in die das Gewebe eingebracht wurde.

### Beispiel 3

Eine Elektrolytfolie läßt sich durch Eintrag einer Paste in ein Gewebe einbringen. Die Paste wird durch inniges Vermischen von 2 g PVDF-HFP mit 1 g Ethylencarbonat und 100 g Aceton und anschließender Zugabe von 17 g feinkörnigen  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  hergestellt. Als Gewebe wurde ein transparentes, 75 µm dickes, PTFE-beschichtetes Material verwendet.

### Beispiel 4

Mit den Folien aus den Beispielen 1 bis 3 wurde ein Lithium-Akkumulator hergestellt, in dem die Folien mittels Druck und Temperatur zu einem Folienverbund zusammengefügt wurden. Dazu wurde eine sogenannte Bicell aufgebaut mit dem Material der negativen Elektrode beidseitig auf dem kupferbeschichteten Gewebe. An dieses Tape wurde beidseitig elektrolytbeschichtetes Gewebe gemäß Beispiel 3 anlaminiert bei einer Laminationstemperatur von 130°C und einem Andruck von 2 MPa. Auf dieses Konstrukt wurde anschließend gemäß Beispiel 1 beidseitig mit positivem Elektrodenmaterial beschichtetes Gewebe auflaminiert bei 130°C und einem Druck von ebenfalls 2 MPa. Dieser Akkumulatorverbund wurde anschließend in einer aluminiumbeschichteten Kunststoffolie verpackt. Vor der endgültigen Versiegelung wurde der Akkumulator-Folienverbund mit kommerzieller Elektrolytlösung LP 50 von Merck imprägniert, um die Ionenleitung im Folienverbund zu verbessern. Die Kontaktzungen wurden durch auf ca. 60 µm komprimiertes metallisiertes Gewebe realisiert. Zur Ankontaktierung des Akkumulators an Verbraucher wurden sie durch die Siegelnaht der Verpackungsfolie nach außen geführt.

Eine Testzelle, die gemäß Beispiel 4 gefertigt wurde, wurde in einem Batterietester Lade-/Entladevorgängen unterworfen. Dabei wurde zunächst mit einem konstanten Ladestrom bis auf 4,2 V

aufgeladen, dann bei konstanter Spannung ein abnehmender Ladestrom aufgeprägt. Anschließend wurde bei konstantem Strom die Zelle bis auf 3 V herab entladen. Figur 3 zeigt das Diagramm eines solchen Lade- und Entladezyklus. Figur 4 zeigt die Abnahme  
5 der Anfangskapazität in Abhängigkeit von der Zykkelzahl.

\* \* \*

## Ansprüche:

1. Elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie für die Verwendung in elektrochemischen Bauelementen, die
  - (a) ein textiles Flächengebilde und
  - (b) eine zumindest in den Zwischenräumen des textilen Flächengebildes befindliche Masse aus mindestens
    - (A) einer ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und
    - (B) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz aufweist.
2. Elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kathode oder Anode eingesetzt werden kann und das textile Flächengebilde aus einem metallisierten Kunststoffmaterial oder aus Metall besteht.
3. Elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Elektrolytschicht eingesetzt werden kann und das textile Flächengebilde aus einem organischen oder anorganisch-organischen Polymermaterial, Glas oder Keramik besteht.
4. Elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das textile Flächengebilde ein flexibles Gewebe ist.
5. Elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer der Matrix (A) ein quellfähiges und/oder chloriertes oder fluoriertes Polymer, vorzugsweise Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyethylenoxid oder ein Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymeres

oder eine mindestens eines dieser Polymere enthaltende Polymermischung ist.

- 5 6. Elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ggf. einen Plastifizierer enthält, dessen Anteil in der Schicht oder Folie nicht mehr als 15 Vol.-%, vorzugsweise 0-3 Vol.-%, beträgt.
- 10 7. Elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Polymermaterial der Matrix (A) in der Schicht oder Folie nicht mehr als 15 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 6 Vol.-% beträgt.
- 15 8. Schichtverbund mit elektrochemischen Eigenschaften, umfassend eine elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie nach einem der voranstehenden Ansprüche, die als Kathode geeignet ist und/oder eine elektrochemisch  
20 aktivierbare Schicht oder Folie nach einem der voranstehenden Ansprüche, die als Elektrolytschicht geeignet ist, und/oder eine elektrochemisch aktivierbare Schicht oder Folie nach einem der voranstehenden Ansprüche, die als Anode geeignet ist.
- 25 9. Wiederaufladbare elektrochemische Zelle, umfassend einen Schichtverbund nach Anspruch 8.
- 30 10. Wiederaufladbare elektrochemische Zelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemisch aktiven Schichten oder Folien von einem Gehäuse umschlossen sind und die Kathodenschicht und Anodenschicht jeweils metallisierte Flächengebilde enthalten, die als  
35 Kontaktzungen über die Kathoden- bzw. Anodenfläche herausragen und durch die Gehäusewand hindurch nach außen geführt sind.

11. Wiederaufladbare elektrochemische Zellen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gehäuse aus einer metallisierten Kunststofffolie besteht, die durch Siegelnähte verschlossen ist, und die Kontaktzungen durch die Siegelnaht nach außen geführt sind.
12. Verfahren zum Herstellen einer elektrochemisch aktivierbaren Schicht oder Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend die folgenden Schritte:
- Herstellen einer pastösen Masse aus mindestens (A) einer ein organisches Polymer, dessen Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder hieraus bestehenden Matrix und (B) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in Form einer Festsubstanz,
  - Füllen mindestens der Zwischenräume des textilen Flächengebildes mit der pastösen Masse, und
  - Verfestigen der pastösen Masse zu einer Schicht oder flexiblen Folie.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das textile Flächengebilde in die pastöse Masse ein- oder mehrmals eingetaucht und kontrolliert wieder herausgezogen wird, derart, daß zumindest die Zwischenräume des textilen Flächengebildes mit der pastösen Masse gefüllt sind.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das textile Flächengebilde drucktechnisch unter Zuhilfenahme rotierender Walzen mit der pastösen Masse derart beschichtet wird, daß die Masse in die Zwischenräume des textilen Flächengebildes eindringt.
15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die pastöse Masse durch Aufgießen unter Anwendung von Druck in die Zwischenräume des textilen Flächengebildes gedrückt wird.

16. Verfahren zum Herstellen einer elektrochemisch aktivierbaren Schicht oder Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend die folgenden Schritte:

- Herstellen einer pastösen Masse aus mindestens  
(A) einer ein organisches Polymer, dessen  
Vorstufen oder dessen Präpolymere enthaltenden oder  
hieraus bestehenden Matrix und

(B) einem elektrochemisch aktivierbaren, in der  
Matrix nicht löslichen, anorganischen Material in  
Form einer Festsubstanz,

- Verfestigen der pastösen Masse zu einer Schicht  
oder flexiblen Folie,

- Einlaminieren des textilen Flächengebildes in die  
verfestigte Schicht oder Folie unter Anwendung von  
Druck und/oder Wärme.

\* \* \*

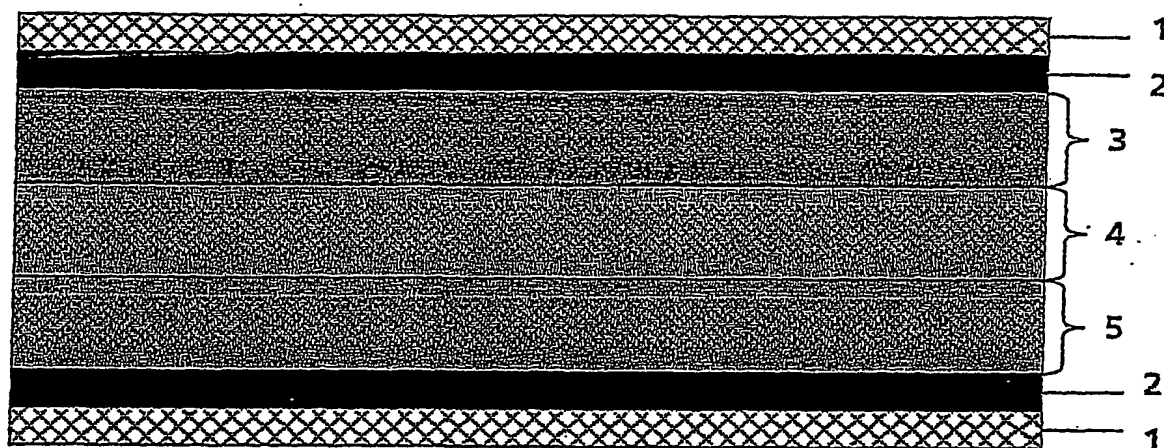


Fig. 1

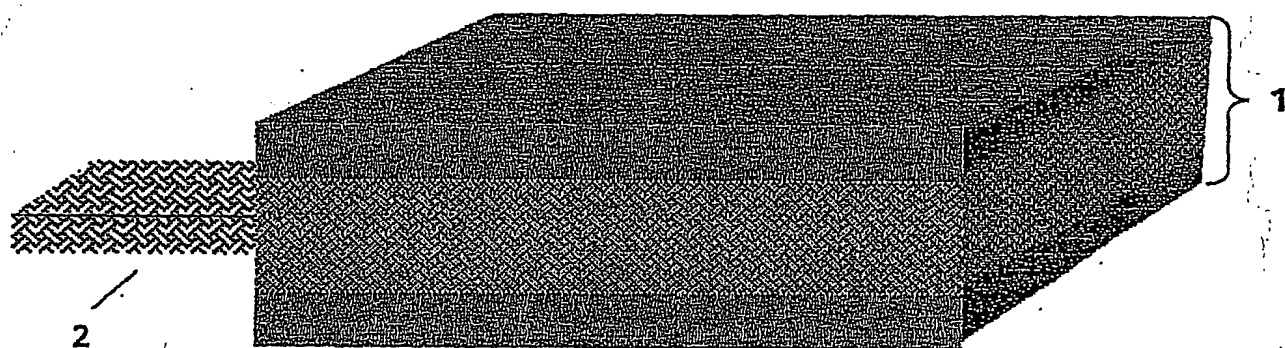
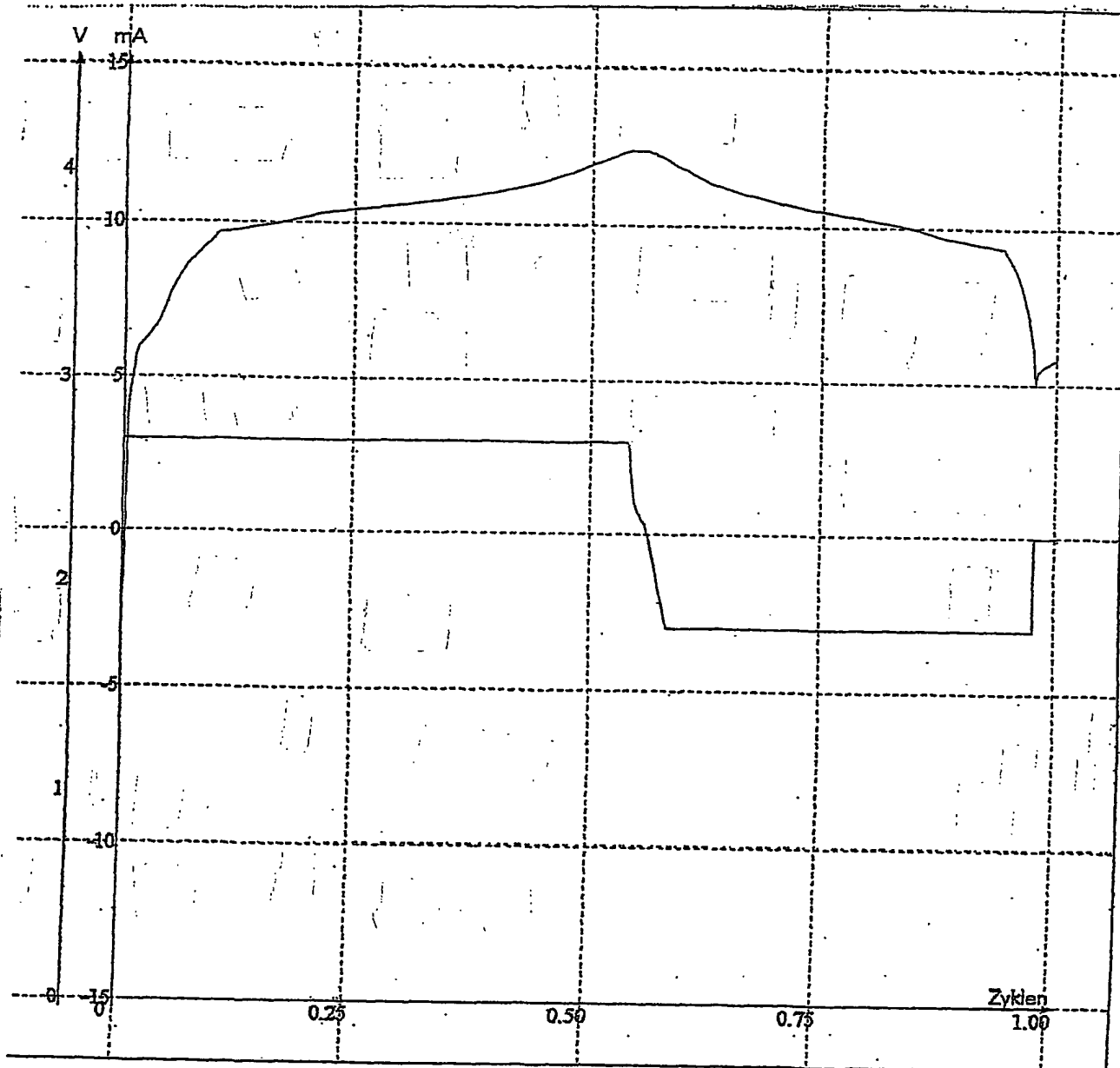
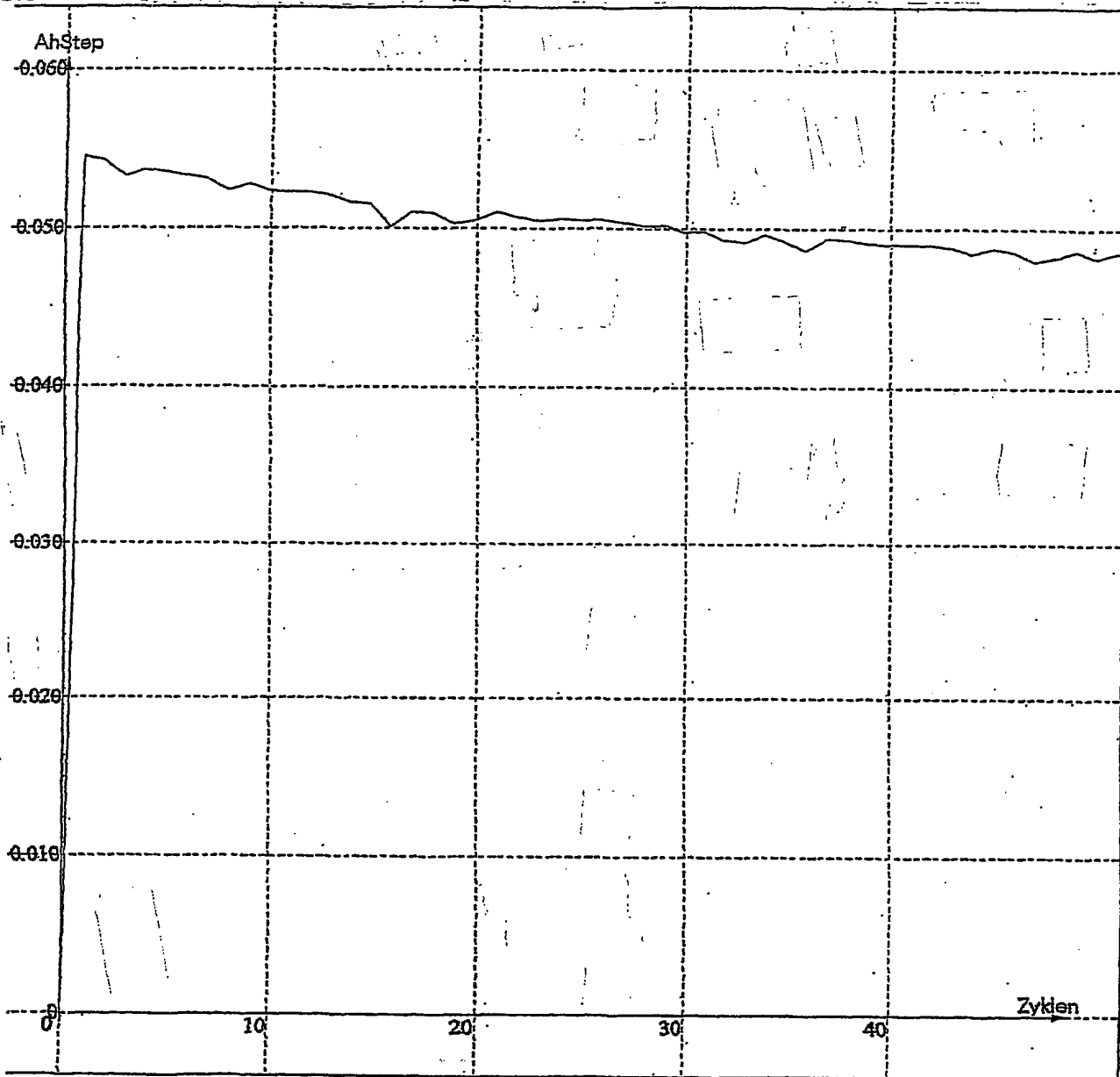


Fig. 2





Figur 3



Figur 4